

sättigter Lösungen bei constanter Temperatur die Frage zu entscheiden, ob mit dem Uebergang in den krystallisirten Zustand im gegebenen Falle eine Polymerisation eintritt oder nicht, ob in einheitlichen, festen Stoffen complicirtere Moleküle vorhanden sind als in ihren Lösungen?

# 55. Richard Möhlau und M. Heinze: Synthesen arylirter Leukauramine.

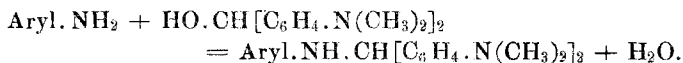
[Mittheilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 14. Januar 1902.)

In früheren Mittheilungen<sup>1)</sup> ist gezeigt worden, dass die Synthese solcher Leukauramine, welche an Stelle der Amidogruppe die Reste des Isorosindulins und von Amidoazoverbindungen enthalten, durch Vereinigung dieser Körper mit Tetramethyldiamidobenzhydrol gelingt.

Es konnte daher erwartet werden, dass substituirte Leukauramine ganz allgemein durch Einwirkung primärer Amine auf dieses Hydrol entstehen würden.

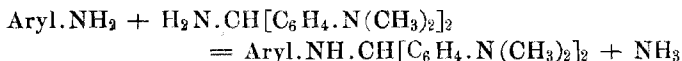
Der Versuch hat bezüglich der aromatischen Amine in der That in diesem Sinne entschieden. Die Reaction vollzieht sich schon bei gewöhnlicher, schneller bei Wasserbad-Temperatur nach der Gleichung:



Die aliphatischen Amine verhalten sich gegenüber dem Hydrol unter gleichen Verhältnissen auffallender Weise indifferent.

Da diese Leukauraminsynthese auf der Beweglichkeit eines Amidowasserstoffatoms beruht, so war die Möglichkeit vorhanden, dass sich Säureamide mit dem Hydrol gleichfalls umsetzen würden. Von den untersuchten Körpern dieser Klasse reagirte jedoch lediglich der Harnstoff.

Eine zweite Synthese arylirter Leukauramine beruht auf der Ersetzbarkeit der Amidogruppe im gewöhnlichen Leukauramin durch die Reste primärer, aromatischer Amine. Sie vollzieht sich unter Ammoniakentwicklung beim Erhitzen molekularer Mengen dieser Basen mit Leukauramin nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> R. Möhlau und W. Schaposchnikoff, diese Berichte 33, 799 [1900]. — R. Möhlau und M. Heinze, diese Berichte 34, 881 [1901]. — R. Möhlau und K. P. Grauert, diese Berichte 34, 3384 [1901].

und entspricht der Bildung substituierter Auramine aus aromatischen Aminen und Auramin.

Die für das Leukauramin charakteristische, leichte Spaltung durch Säuren und die auf der Bildung eines basischen Salzes des Tetramethyldiamidobenzhydrols vom chinoiden Ammoniumtypus beruhende Blaufärbung durch Essigsäure ist auch seinen sämtlichen Derivaten eigen.

### Experimentelles.

#### Darstellung des Tetramethyldiamidobenzhydrols.

Wir haben uns zunächst über die beste Darstellungsmethode dieses Hydrols für Laboratoriumszwecke orientirt. Bekanntlich gewinnt man es entweder durch Reduction des Michler'schen Ketons in alkalischer Lösung oder durch gemässigte Oxydation des Tetramethyldiamidodiphenylmethans in möglichst neutraler Lösung. Letzteres Verfahren ist das in der Technik gegenwärtig geübte.

Bei der leichten Beschaffbarkeit des Methankörpers aus Dimethylanilin und Formaldehyd erscheint diese Methode zunächst auch für das Laboratorium als die vortheilhafteste.

In der That erhält man nach ihr das Rohhydrol in guter Ausbeute, wenn man unter Benutzung einer von Joh. Walter<sup>1)</sup> für die Herstellung des Methankörpers angegebenen Vorschrift folgendermaassen verfährt.

254 g Dimethylanilin (entsprechend 2 Mol. und einem Ueberschuss von 5 pCt.) werden mit dem gleichen Gewicht concentrirter Salzsäure ( $D = 1.19$ ) gemischt und nach dem Erkalten mit 75 g (1 Mol.) Formaldehyd von 40 pCt. vereinigt. Die klare Mischung wird einen Tag lang auf dem Wasserbade erwärmt, am anderen Tage noch einmal aufgekocht und mit Natronlauge übersättigt. Darauf wird das überschüssige Dimethylanilin mit Wasserdampf abgetrieben. Die oben aufschwimmende, ölige Schicht des Methankörpers erstarrt alsbald krystallinisch. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle erhält man glänzende, weisse Blättchen vom Schmp.  $91^{\circ}$ . Die Ausbeute an krystallisirtem Product beträgt 228 g oder 90 pCt., diejenige an Rohproduct beinahe 100 pCt. der theoretischen.

Die Ueberführung in das Hydrol gelingt anscheinend glatt mittels Bleisuperoxyd bei Einhaltung folgender Bedingungen.

20 g reinen Methankörpers werden durch so viel conc. Salzsäure, als 5.7 g (2 Mol.) Chlorwasserstoff entsprechen würde, und 50 g Wasser in Lösung gebracht. Diese Lösung wird mit 1600 g Wasser verdünnt

<sup>1)</sup> Bull. Soc. ind. Mulhouse 1895, 1.

und mit 9.4 g (2 Mol.) Eisessig versetzt. Das Lösungsgemisch wird unter 0° abgekühlt und unter intensivem Rühren mit Bleisuperoxyd, welches mit Wasser zu einem dünnen Teig vorher verrieben ist und dessen Wirkungswerth 18.8 g reinem Superoxyd entspricht, vereinigt. Nach fünf Minuten wird die Lösung von 26 g Glauber-Salz in 120 g Wasser hinzugefügt. Die vom Bleisulfat abfiltrirte blauviolette Lösung wird mit verdünnter, kalter Natronlauge übersättigt. Das Hydrol fällt alsdann in grauen Flocken aus. Sollte es sich harzig ausscheiden, so lässt man es einige Stunden stehen, es wird dann fest. Abfiltrirt, ausgewaschen und auf Thon getrocknet, bildet es ein krystallinisches, graues oder graublaues Pulver. Die Ausbeute beträgt 20 g oder 94.3 pCt. der Theorie.

Das so gewonnene Rohhydrol ist jedoch keineswegs rein, denn es schmilzt bei ungefähr 87°. Digerirt man es mit kaltem Aether, so löst sich der grösste Theil auf. Durch Abdunsten erhält man Krystalle vom Schmp. 96—98°. Der krystallinische, den etwa zehnten Theil der Gesamtmenge betragende Rückstand schmilzt bei 103—104° und besteht im Wesentlichen aus Hydrolanhydrid (s. später).

Die Reduction des Michler'schen Ketons kann entweder nach Michler und Dupertuis<sup>1)</sup> in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam, oder in amylalkoholischer Lösung mit Natrium<sup>2)</sup>, oder nach einer Angabe der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik<sup>3)</sup> in amylalkoholisch-alkalischer Lösung durch Zinkstaub bewerkstelligt werden.

Letzteres Verfahren empfiehlt sich für die Laboratoriumspraxis nicht.

Die Wischnegradski-Ladenburg'sche Reductionsmethode liefert eine Maximalausbeute von 70 pCt. an reinem Hydrol.

Beim Nacharbeiten des von Nathansohn und Müller<sup>4)</sup> befolgten Verfahrens, Versetzen der heissen, alkoholischen Ketonlösung mit 3-procentigem Natriumamalgam bis zum Ueberschuss, erhielten wir in guter Ausbeute ein bei 103° schmelzendes, anhydridhaltiges Product, aus dem erst durch oft wiederholtes Umkrystallisiren reines Hydrol zu erzielen war.

Gleichwohl liefert die Methode von Michler und Dupertuis das beste Resultat, wenn man folgendermaassen verfährt: 26.8 g Keton werden in 1.5 L Alkohol von 95 pCt. auf dem Wasserbade zum Sieden gebracht und mit 160 g 3-procentigem Natriumamalgam versetzt. Die Lösung muss stets in schwachem Sieden erhalten werden, damit die Reduction in möglichst kurzer Zeit, 3 bis 4 Stunden, vor sich geht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 9, 1900 [1876].

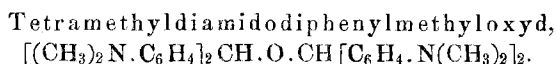
<sup>2)</sup> R. Möhlau u. V. Klopfer, diese Berichte 32, 2148 [1899].

<sup>3)</sup> D. R.-P. Nr. 27032 [1883]. <sup>4)</sup> Diese Berichte 22, 1879 [1889].

An der Beweglichkeit des Quecksilbers in der erkalteten Flüssigkeit erkennt man, dass alles Amalgam verbraucht ist. Die filtrirte Lösung wird nun in Wasser gegossen und das in krystallinischen Flocken abgeschiedene Hydrol abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und auf Thon getrocknet. Es schmilzt bei 95—96°. Die Ausbeute ist quantitativ.

Nach unseren Erfahrungen ist daher diese Methode die für die Laboratoriumspraxis geeignetste zur Darstellung des Tetramethyldiamidobenzhydrols.

Ein in Aether nicht vollständig lösliches Hydrol ist verunreinigt durch



Wir entdeckten es, als wir Hydrol einmal längere Zeit im Dampfschrank trockneten, das dadurch seine völlige Aetherlöslichkeit zum Theil einbüßte. Die völlige Umsetzung in dieses Oxyd erleidet es bei einstündigem Erhitzen auf 105°. Das geschmolzene Hydrol wird allmählich unter Grünfärbung fest. Digerirt man es dann mit Alkohol und löst den Rückstand in Chloroform, so krystallisiren auf Zugabe von Alkohol oder Aether farblose, rhombische Prismen vom Schmp. 195°. Die Ausbeute beträgt aus 10 g Hydrol 9 g und ist fast quantitativ.

0.2648 g Sbst.: 0.7578 g CO<sub>2</sub>, 0.197 g H<sub>2</sub>O. — 0.2412 g Sbst.: 23.1 cem N (21°, 762 mm).

C<sub>34</sub>H<sub>42</sub>ON<sub>4</sub>. Ber. C 78.10, H 8.04, N 10.73.

Gef. » 78.04, » 8.26, » 10.93.

Das Oxyd ist in Chloroform und heissem Benzol leicht löslich, weniger leicht löslich in Aceton, sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroin. Durch Mineralsäuren und durch Essigsäure wird es beim Erwärmen in das Hydrol zurückverwandelt; es färbt sich dabei mit Letzterer intensiv blau.

Für die weitere Verarbeitung des technischen Hydrols, in welchem es bis zu 20 pCt. enthalten ist, auf Leukobasen der Triphenylmethanreihe ist aus diesem Grunde seine Anwesenheit belanglos.

### 1. Primäre aromatische Monamine und Tetramethyldiamidobenzhydrol.

Phenyl-leukauramin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH.CH[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.

Die Condensation des Anilins mit Michler'schem Hydrol vollzieht sich innerhalb 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur; schneller geht sie in der Wärme vor sich.

Werden 9.3 g (1 Mol.) Anilin und 27 g (1 Mol.) Hydrol in der Lösung von 100 g Alkohol von 96 pCt. 5—6 Stunden im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, so scheidet sich beim Er-

kalten eine krystallinische Masse ab, welche, aus heissem Benzol umgelöst, farblose Prismen vom Schmp.  $154^{\circ}$  bildet. Ausbeute 24 g oder 70 pCt. der Theorie.

0.4523 g Sbst.: 1.3305 g  $\text{CO}_2$ , 0.3242 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.442 g Sbst.: 47.2 ccm N ( $20^{\circ}$ , 752 mm).

$\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{N}_3$ . Ber. C 80.00, H 7.82, N 12.17.

Gef. » 80.20, » 7.96, » 12.08.

Das Phenylleukauramin ist in Wasser ganz unlöslich, in Alkohol und Aether sehr schwer, leichter in Aceton, sehr leicht in heissem Benzol und Chloroform löslich. Schon durch verdünnte Säuren wird es in Anilin und Michler'sches Hydrol zerlegt. Diese Spaltung beobachtet man schon bei  $0^{\circ}$ , es lassen sich daher ebenso wenig, wie vom Leukauramin selbst, Salze herstellen. Mit ganz verdünnter Salzsäure, selbst mit Spuren derselben, färbt es sich blau, stärkere Säure löst es leicht und farblos auf, Eisessig dagegen löst es mit der dem Acetat des Michler'schen Hydrols eigenen blauen Farbe.

Dass aus Phenylleukauramin durch Erwärmen mit verdünnten Säuren Michler'sches Hydrol regeneriert wird, geht auch aus folgender Reaction deutlich hervor.

Erhitzt man 5 g Phenylleukauramin (1 Mol.) mit soviel concentrirter Salzsäure, als 1.6 g Chlorwasserstoff (3 Mol.) entspricht, 100 g Wasser und 1.7 g Dimethylanilin (1 Mol.) einige Stunden auf dem Wasserbade und kocht zum Schluss einmal auf, so erhält man beim Fällen mit essigsauerm Natrium ein nach beendeter Umsetzung sofort fest werdendes Product. Dasselbe krystallisirte aus heissem Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp.  $173^{\circ}$ , welche sich in Eisessig farblos lösten und bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd einen violetten Farbstoff lieferten. Der Schmelzpunkt, sowie das Verhalten bei der Oxydation liessen keinen Zweifel darüber, dass die Leukobase des Hexamethylviolets entstanden war.

Die Bildung des Phenylleukauramins nach der zweiten Methode, aus Anilin und Leukauramin, verläuft unter Ammoniakentwicklung, wenn die molekularen Mengen dieser Basen, 9.3 g Anilin und 26.9 g Leukauramin in der Lösung von 140 g Alkohol von 96 pCt. 2 Stunden hindurch am Rückflusskühler gekocht werden. Nach dem Erkalten hatte sich eine Krystallmasse abgeschieden, die, mit Alkohol gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt, farblose Prismen vom Schmp.  $154^{\circ}$  darstellte. Ausbeute 20 g oder 60 pCt. der Theorie.

0.2041 g Sbst.: 0.5994 g  $\text{CO}_2$ , 1.483 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.3438 g Sbst.: 36.3 ccm N ( $17^{\circ}$ , 754 mm).

$\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{N}_3$ . Ber. C 80.00, H 7.82, N 12.17.

Gef. » 80.09, » 8.07, » 12.15.

Zur Identificirung der nach vorstehenden Methoden gewonnenen Verbindung mit Phenylleukauramin wurde Letzteres durch Reduction von Phenylauramin dargestellt.

10 g salzsaures Phenylauramin<sup>1)</sup> wurden in 100 g Alkohol gelöst und mit soviel gekörntem, dreiprocentigem Natriumamalga geschüttelt, bis die rothgelbe Farbe der Lösung vollständig verschwunden war und die bereits abgeschiedenen, farblosen Krystalle sich in Eisessig mit rein blauer Farbe lösten. Dieselben wurden erst aus verdünntem Alkohol, dann aus Benzol umkrystallisirt, schmolzen bei 154° und zeigten alle Eigenschaften des aus Anilin und Michler'schem Hydrol bezw. Leukauramin hergestellten Productes. Die Ausbeute betrug 4.5 g oder 45 pCt. der Theorie.

0.4219 g Sbst.: 1.2402 g CO<sub>2</sub>, 0.3012 g H<sub>2</sub>O. — 0.3835 g Sbst.: 41.2 cem N (21°, 752 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 80.00, H 7.82, N 12.17.

Gef. » 80.16, » 7.93, » 12.09.

Die Lösung von Phenylleukauramin in Pyridin färbt sich auf Zugabe von Kaliumpermanganat gelb. Die vollkommene Umwandlung in Phenylauramin gelingt jedoch nicht, welche alkalischen Oxydationsmittel man auch wählen mag. Schmilzt man 5 g Phenylleukauramin mit 2.5 g Chlorammonium und 1.5 g Chlorzink bei 160° im Oelbade, so findet zwar auch Oxydation zum Auramin statt, die Schmelze färbt sich roth und löst sich mit gelbrother Farbe in Eisessig, doch ist es auf diesem Wege ebenso wenig möglich, reines Phenylauramin zu erhalten.

*o*-Tolyl-leukauramin, CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NH.CH[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.  
(2) (1)

Beim Erhitzen von 10.7 g (1 Mol.) *o*-Toluidin und 27 g (1 Mol.) Michler'schen Hydrols in alkoholischer Lösung war selbst nach längerem Kochen eine nur geringe Ausscheidung wahrzunehmen. Die abgesaugte Masse war etwas schmierig und musste zur Reinigung mehrmals umkrystallisirt werden. Ein besseres Resultat wurde erzielt, wenn die Reactionsflüssigkeit 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen blieb. Dabei schied sich das *o*-Tolylleukauramin in prismatischen Krystallen ab. Die Ausbeute betrug alsdann 15 g oder 41 pCt. der Theorie.

Die Verbindung ist in Benzol, Aceton und Chloroform leicht, in Alkohol und Aether dagegen schwer löslich. Bei längerem Kochen mit Alkohol wird sie verändert. Aus Chloroform wurden auf Zugabe von Alkohol farblose Prismen vom Schmp. 133° erhalten, welche sich am Lichte nach einiger Zeit graublau färbten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 2850 [1887].

0.2253 g Sbst.: 0.6628 g CO<sub>2</sub>, 0.1688 g H<sub>2</sub>O. — 0.2134 g Sbst.: 22.2 ccm N (22°, 760 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 80.22, H 8.07, N 11.69.

Gef. » 80.23, » 8.32, » 11.78.

*m*-Toluidin und Tetramethyldiamidobenzhydrol wirken weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur auf einander ein.

*p*-Tolyl-leukauramin, CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NH.CH[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.  
(4) (1)

10.7 g (1 Mol.) *p*-Toluidin und 27 g (1 Mol.) Michler'sches Hydrol, in 100 g Alkohol gelöst, wurden während fünf Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die nach dem Erkalten abgeschiedene Krystallmasse wurde mit Alkohol gewaschen und aus heissem Benzol umkrystallisirt.

Das *p*-Tolylleukauramin bildet farblose Prismen vom Schmp. 150°, leicht löslich in Aceton, Benzol, Chloroform, schwer löslich in Alkohol und Aether. Eisessig färbt es tiefblau. Ausbeute 25 g oder 72 pCt. der Theorie.

0.372 g Sbst.: 1.0919 g CO<sub>2</sub>, 0.273 g H<sub>2</sub>O. — 0.5609 g Sbst.: 58.3 ccm N (21°, 740 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 80.22, H 8.07, N 11.69.

Gef. » 80.05, » 8.15, » 11.51.

Dasselbe *p*-Tolylleukauramin entsteht unter Ammoniakentwicklung beim Kochen von 26.9 g (1 Mol.) Leukauramin und 10.7 g (1 Mol.) *p*-Toluidin während zwei Stunden in der Lösung von 140 g Alkohol. Die beim Erkalten erstarrende Krystallmasse lieferte beim Umlösen aus Benzol farblose Prismen vom Schmp. 150°. Ausbeute 22 g oder 61 pCt. der Theorie.

0.312 g Sbst.: 0.9165 g CO<sub>2</sub>, 0.2306 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 88.22, H 8.07.

Gef. » 80.11, » 8.21.

Das durch Reduction mit 3-procentigem Natriumamalgam aus *p*-Tolylauramin<sup>1)</sup> in der Ausbeute von 46 pCt. der Theorie gewonnene Leukauramin erwies sich durch den Schmp. 150° und die übrigen Eigenschaften mit dem nach den beiden vorstehend beschriebenen Methoden dargestellten vollkommen identisch.

0.3537 g Sbst.: 1.0417 g CO<sub>2</sub>, 0.2607 g H<sub>2</sub>O. — 0.3301 g Sbst.: 33.4 ccm N (20°, 758 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 80.22, H 8.07, N 11.69.

Gef. » 80.32, » 8.18, » 11.54.

Im Gegensatz zur Orthoverbindung wird das *p*-Tolylleukauramin durch längeres Kochen mit Alkohol nicht verändert.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 2850 [1887].

*m*-Xylyl-leukauramin,  $\begin{matrix} (2) \text{CH}_3 \\ (4) \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ .

4.8 g (1 Mol.) *m*-Xylidin und 10.8 g (1 Mol.) Michler'sches Hydrol wurden, in 50 g Alkohol gelöst, einige Stunden am Rückflusskühler gekocht, bis sich eine grössere Menge des in Alkohol schwer löslichen Condensationsproductes abgeschieden hatte. Ausbeute 9 g oder 61 pCt der Theorie.

Durch Zugabe von Petroläther zu einer heissen, mit Thierkohle entfärbten Lösung in Benzol und nochmaliges Umkrystallisiren der ausfallenden Krystalle aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform wurden farblose Prismen erhalten, welche bei 147° schmolzen.

Das *m*-Xylylleukauramin ist in Alkohol und Aether schwer, in Benzol, Aceton und Chloroform leicht löslich. In Eisessig löst es sich mit blauer Farbe.

0.4256 g Sbst.: 1.2518 g CO<sub>2</sub>, 0.3237 g H<sub>2</sub>O. — 0.2649 g Sbst.: 26.9 ccm N (22°, 752 mm).

C<sub>25</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 80.42, H 8.31, N 11.26.

Gef. » 80.21, » 8.45, » 11.38.

Anilido-leukauramin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·NH·NH·CH[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.

10.8 g (1 Mol.) Phenylhydrazin und 27 g (1 Mol.) Michler'sches Hydrol wurden, in 100 g Alkohol gelöst, ungefähr fünf Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten hatte sich eine aus warzenförmigen Krystallen bestehende, gefärbte Reaktionsmasse abgeschieden. Die Krystalle wurden zuerst aus heissem Benzol unter Zusatz von Petroläther, dann aus siedendem Alkohol umkrystallisirt und bildeten farblose, sich leicht gelb färbende Prismen vom Schmp. 116°.

Im Gegensatz zu den übrigen substituirten Leukauraminen ist das Anilidoleukauramin in siedendem Alkohol ziemlich leicht löslich, in Aether dagegen ebenfalls unlöslich. Von Eisessig wird es mit tiefblauer Farbe aufgenommen. Die Ausbeute betrug 23 g oder 65 pCt. der Theorie.

0.3899 g Sbst.: 1.093 g CO<sub>2</sub>, 0.2803 g H<sub>2</sub>O. — 0.4211 g Sbst.: 58 ccm N (21°, 751 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 76.66, H 7.77, N 15.55.

Gef. » 76.45, » 7.98, » 15.49.

Es entsteht auch beim Erhitzen von Leukauramin mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung.

In dieser Weise erhält man es, wenn man 10.4 g (1 Mol.) Leukauramin und 4.2 g (1 Mol.) Phenylhydrazin, in 60 g Alkohol gelöst, etwa zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die nach dem Erkalten abgeschiedenen Krystalle wurden erst mit Alkohol gewaschen, dann aus siedendem Weingeist umkrystallisirt. Sie schmolzen bei 116°. Die Ausbeute betrug 9 g oder 64 pCt. der Theorie.



0.3663 g Sbst.: 1.027 g CO<sub>2</sub>, 0.2582 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 76.66, H 7.77.

Gef. » 76.46, » 7.82.

Zu einer weiteren Bildungsweise des Anilidoleukauramins konnte die Reduction des von Ziegler<sup>1)</sup> aus Tetramethyldiamidobenzophenon und Phenylhydrazin gewonnenen Tetramethyldiamidobenzophenonphenylhydrazons oder Anilidoauramins:



führen.

Letzteres entsteht in weit besserer Ausbeute als nach Ziegler's Angaben durch Erhitzen von salzsaurem Auramin mit Phenylhydrazin.

15.1 g salzsaures Auramin wurden mit 5.4 g Phenylhydrazin gemischt und im Oelbade auf 160° erhitzt. Nachdem die Ammoniakentwicklung beendet war, wurde erkalten gelassen, die gelbe Schmelze zerrieben, mit warmem Aether extrahirt und der nach dem Verdampfen desselben bleibende Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Die erhaltenen Krystalle bildeten schwach gelb gefärbte Prismen vom Schmp. 174° und zeigten sich auch in ihren sonstigen Eigenschaften identisch mit Tetramethyldiamidobenzophenonphenylhydrazon. Die Ausbeute betrug 9 g oder 45 pCt. der Theorie.

0.3016 g Sbst.: 42.4 ccm N (23.5°, 752 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 15.64. Gef. N 15.63.

Die angestrebte Umwandlung in Anilidoleukauramin scheiterte daran, dass die Verbindung bei Anwendung von Natriumamalgam überhaupt nicht verändert wurde, stärkere Reductionsmittel aber eine Spaltung des Moleküls herbeiführten.

So entstehen z. B. beim Erhitzen des Tetramethyldiamidobenzophenonphenylhydrazons mit Natronlauge und Zinkstaub in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade Anilin und Leukauramin bzw. Tetramethyldiamidodiphenylmethyylimid, NH[CH[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>], Letzteres besonders bei längerem Erwärmen. Sobald eine Probe der Flüssigkeit sich auf Zugabe von Eisessig rein blau färbt, ist die Reduction beendet. Das Leukauramin fiel beim Erkalten der filtrirten Lösung aus und schmolz nach nochmaligem Umlösen aus Alkohol bei 135°.

0.2865 g Sbst.: 40.1 ccm N (21°, 748 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 15.61. Gef. N 15.67.

Das Filtrat lieferte beim Einleiten von Wasserdampf ein Destillat, in welchem sich Anilin leicht nachweisen liess.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 1111 [1887].

$\alpha$ -Naphthyl-leukauramin,  $C_{10}H_7.NH.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ .  
(2)

5.6 g (1 Mol.)  $\alpha$ -Naphthylamin und 10.8 g (1 Mol.) Michler'sches Hydrol wurden, in 50 g Alkohol gelöst, eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei schied sich das Condensationsproduct bereits krystallinisch ab. Es wurde aus heissem Benzol auf Zusatz von Lignoïn in farblosen, prismatischen Nadeln vom Schmp.  $182^0$  erhalten. Ausbeute 10.5 g entsprechend 70 pCt. der Theorie.

0.168 g Sbst.: 0.506 g  $CO_2$ , 0.1131 g  $H_2O$ . — 0.326 g Sbst.: 31.6 ccm N ( $22^0$ , 746 mm).

$C_{27}H_{29}N_3$ . Ber. C 82.02, H 7.34, N 10.63.

Gef. » 82.74, » 7.48, » 10.76.

Der Körper ist in Benzol, Aceton und Chloroform leicht, in Alkohol und Aether schwer löslich.

$\beta$ -Naphthyl-leukauramin,  $C_{10}H_7.NH.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ .  
(3)

Das in analoger Weise bereitete  $\beta$ -Naphthylleukauramin entsteht in der Ausbeute von 71 pCt. der Theorie. Es ist in Alkohol und Aether schwer, leichter in Aceton, sehr leicht in heissem Benzol und in Chloroform löslich. Aus Benzol krystallisirt es auf Zugabe von Lignoïn in farblosen Prismen vom Schmp.  $191^0$ , welche von Eisessig in tiefblauer Farbe gelöst werden.

0.2214 g Sbst.: 0.6664 g  $CO_2$ , 0.1511 g  $H_2O$ . — 0.4423 g Sbst.: 41.9 ccm N ( $21^0$ , 748 mm).

$C_{27}H_{29}N_3$ . Ber. C 82.02, H 7.34, N 10.63.

Gef. » 82.08, » 7.58, » 10.61.

*o*-Nitrophenyl-leukauramin,  $NO_2.C_6H_4.NH.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ .  
(2) (1)

Dasselbe bildet sich, wenn die alkoholische Lösung der Componenten unter zeitweiligem Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen wird. Schneller entsteht es in der Wärme, wird aber bei längerem Kochen wieder zerlegt.

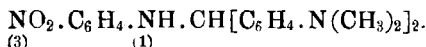
13.8 g (1 Mol.) *o*-Nitroanilin und 27 g (1 Mol.) Michler'sches Hydrol wurden, in 120 g Alkohol gelöst, etwa zwei Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit schied sich plötzlich eine grössere Menge des Reactionsproductes ab. Die Ausbeute betrug 26.3 g oder 68 pCt. der Theorie.

In Benzol, Aceton und Chloroform ist das *o*-Nitrophenylleukauramin leicht löslich, schwer löslich dagegen in Alkohol und Aether. Aus warmem Aceton wurden goldgelbe, schillernde, prismatische Nadeln vom Schmp.  $164^0$  erhalten. Durch Säuren wird es leicht gespalten.

0.1973 g Sbst.: 0.513 g CO<sub>2</sub>, 0.1237 g H<sub>2</sub>O. — 0.2391 g Sbst.: 30.4 ccm N (20°, 753 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 70.76, H 6.66, N 14.35.  
Gef. » 70.91, » 6.96, » 14.41.

*m*-Nitrophenyl-leukauramin,



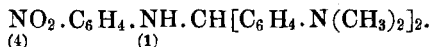
13.8 g *m*-Nitroanilin (1 Mol.) und 27 g (1 Mol.) Michler'sches Hydrol wurden in alkoholischer Lösung drei Stunden hindurch am Rückflusskühler erhitzt, worauf sich beim Erkalten feste Massen abschieden, die mit Alkohol gewaschen und aus Aceton umkrystallisiert wurden. Die Ausbeute betrug 24 g oder 62 pCt. der Theorie.

0.1936 g Sbst.: 0.5027 g CO<sub>2</sub>, 0.123 g H<sub>2</sub>O. — 0.1968 g Sbst.: 25 ccm N (22°, 756 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 70.76, H 6.66, N 14.35.  
Gef. » 70.81, » 7.05, » 14.32.

Die neue Verbindung bildet goldgelbe Prismen vom Schmp. 152°, welche in Alkohol und Aether wenig, dagegen in Aceton, Benzol, Chloroform und Eisessig leicht löslich sind und mit Letzterem eine tief blaue Lösung geben. Gleich der isomeren Orthoverbindung wird auch das *m*-Nitrophenylleukauramin bei längerem Kochen seiner alkoholischen Lösung zerlegt.

*p*-Nitrophenyl-leukauramin,



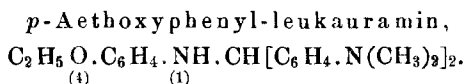
13.8 g (1 Mol.) *p*-Nitroanilin und 27 g (1 Mol.) Michler'sches Hydrol wurden; in 120 g Alkohol gelöst, fünf Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die abgeschiedene gelbbraune Krystallmasse wurde mit Alkohol gewaschen und aus heissem Benzol umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug 20 g oder 51 pCt. der Theorie.

Die Verbindung bildet citronengelbe Prismen vom Schmp. 186° und ist in Benzol, Aceton und Chloroform leicht löslich, wenig löslich dagegen in Alkohol, sehr schwer löslich in Aether. Eisessig bewirkt tiefe Blaufärbung.

0.3032 g Sbst.: 0.7846 g CO<sub>2</sub>, 0.1847 g H<sub>2</sub>O. — 0.4136 g Sbst.: 52.1 ccm N (17°, 754 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 70.76, H 6.66, N 14.35.  
Gef. » 70.57, » 6.76, » 14.49.

Im Vergleich zur entsprechenden Ortho- und Meta-Verbindung ist das *p*-Nitrophenylleukauramin wesentlich stabiler gegen siedenden Alkohol, durch den es auch bei längerer Einwirkung nicht verändert wird.



*p*-Amidophenol mit Michler'schem Hydrol zu condensiren, gelang nicht. Um so leichter vereinigt sich damit sein Phenyläther, das *p*-Phenetidin.

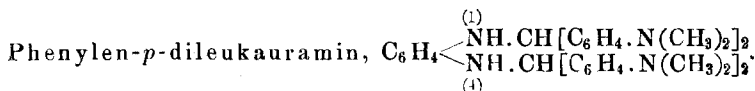
13.7 g (1 Mol.) *p*-Phenetidin und 27 g (1 Mol.) Michler'schen Hydrols wurden, in 100 g Alkohol gelöst, vier Stunden hindurch am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten hatten sich schwach roth gefärbte Krystalle abgeschieden, welche, mit Alkohol gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt, Prismen vom Schmp. 159–160° bildeten; leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Alkohol und Aether. Mit Eisessig färben sie sich intensiv blau. Ausbeute 25 g oder 68 pCt. der Theorie.

0.2963 g Sbst.: 0.8339 g CO<sub>2</sub>, 0.2219 g H<sub>2</sub>O. — 0.3624 g Sbst.: 36.2 ccm N (27°, 750 mm).

C<sub>25</sub>H<sub>31</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. C 77.12, H 7.96, N 10.79.  
Gef. » 77.30, » 8.32, » 10.87.

## II. Primäre aromatische Diamine und Tetramethyldiamidobenzhydrol.

Die Vereinigung primärer aromatischer Diamine mit Michler'schem Hydrol vollzieht sich nach unseren bisherigen Erfahrungen, sofern Orthodiamine in Frage kommen, in derselben Weise und im gleichen molekularen Verhältniss wie bei den Monaminen. Bei den Metadaminen treten entweder beide, oder es tritt nur eine Amidogruppe in Reaction. Paradiamine bilden stets nur Dileukauramine.



Ein Condensationsproduct aus gleichen Molekülen *p*-Phenylendiamin und Michler'schem Hydrol ist daher nicht erhaltbar. Bringt man gleiche Mol.-Gew. beider Verbindungen auf einander zur Einwirkung, so resultirt gleichwohl das Dileukauramin.

Zu dessen Darstellung wurden 10.8 g (1 Mol.) *p* Phenylendiamin und 54 g (2 Mol.) Hydrol, in 220 g Alkohol gelöst, fünf Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Während dieser Zeit begannen sich krystallinische Massen abzuscheiden, deren Menge beim Erkalten zunahm. Nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol wurde das Product aus heissem Benzol umkrystallisirt.

Das Phenylen-*p*-dileukauramin bildet farblose Prismen vom Schmp. 225°, welche sich beim Uebergiessen mit Eisessig sofort tief blau färben. Die Ausbeute betrug 45 g oder 70 pCt. der Theorie.

Das Analysenresultat bestätigte den Eintritt zweier Hydrolreste in das Molekül des *p*-Phenylendiamins.

0.3583 g Sbst.: 1.0289 g CO<sub>2</sub>, 0.2556 g H<sub>2</sub>O. — 0.4352 g Sbst.: 51.6 com N (19°, 753 mm).

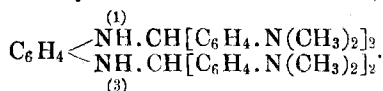
C<sub>40</sub>H<sub>48</sub>N<sub>6</sub>. Ber. C 78.43, H 7.84, N 13.72.

Gef. » 78.31, » 7.92, » 13.54.

In Alkohol und Aether ist das Phenylen-*p*-dileukauramin schwer löslich, wenig löslich in Aceton, leicht löslich in heissem Benzol und in Chloroform.

Salze liessen sich nicht gewinnen, da die Verbindung durch Säuren zerlegt wird.

Phenylen-*m*-dileukauramin,



Auch das *m*-Phenylendiamin vereinigt sich mit Michler'schem Hydrol stets im Verhältniss von einem zu zwei Molekülen.

Eine Lösung von 10 g *m*-Phenylendiamin und 54 g Michler'schen Hydrols in 300 g Alkohol schied nach fünfstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade das Reactionsproduct in krystallisirtem Zustande vollständig ab. Durch Auskochen mit Alkohol wurde es von geringen Verunreinigungen befreit und auf diese Weise analysenrein erhalten. Die Ausbeute betrug 55 g oder 90 pCt. der Theorie.

0.2567 g Sbst.: 0.7381 g CO<sub>2</sub>, 0.1888 g H<sub>2</sub>O. — 0.6914 g Sbst.: 88.6 com N (25°, 744 mm).

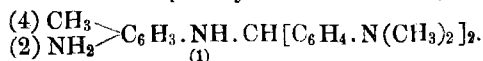
C<sub>40</sub>H<sub>48</sub>N<sub>6</sub>. Ber. C 78.43, H 7.84, N 13.72.

Gef. » 78.41, » 8.12, » 13.98.

Das Phenylen-*m*-dileukauramin ist in Alkohol und Aether sehr schwer löslich. Es wird von heissem Aceton und Benzol nur wenig, leicht dagegen von Chloroform gelöst und schmilzt bei 247—248°.

In Eisessig löst es sich anfangs farblos auf, allmählich färbt sich jedoch die Lösung schwach blau und beim Erwärmen sofort intensiv blau. Das Verhalten deutete darauf hin, dass der Körper durch Säuren bei gewöhnlicher Temperatur nicht so leicht zerlegt wird wie andere Leukauramine.

Zur Darstellung des salzsauren Salzes wurde in die Suspension der Base in absolutem Alkohol trocknes Salzsäuregas geleitet. Dabei trat völlige Lösung ein. Auf Zusatz von Aether wurde das salzsaure Salz in farblosen, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslichen Blättchen gefällt. Dieselben waren aber nur bei Säureüberschuss beständig, denn beim Auswaschen mit Aether färbten sie sich tief blau. Aus der wässrigen Lösung schied verdünnte Natronlauge die freie Base vom Schmp. 247° wieder ab.

*o*-Amido-*p*-tolyl-leukauramin,

Dieses Leukauramin entsteht in wenig befriedigender Ausbeute (2 g oder 54 pCt. der Theorie) bei zwölfstündigem Stehen des Lösungsgemisches gleicher Moleküle 1.3.4-Toluylendiamins (1.22 g) und Michler'schen Hydrols (2.7 g) in Alkohol (50 g) bei gewöhnlicher Temperatur. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden aus Benzol umgelöst, aus welchem sie auf Zusatz von Ligroin prismatisch krystallisierten. Sie schmelzen bei 165°.

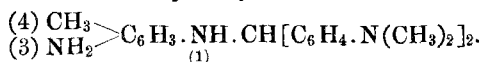
0.1529 g Sbst.: 0.4315 g CO<sub>2</sub>, 0.1107 g H<sub>2</sub>O. — 0.38985 g Sbst.: 50.4 ccm N (19°, 760.3 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 77.00, H 8.02, N 14.97.

Gef. » 76.96, » 8.04, » 14.86.

Der Körper ist in Aceton, Benzol und Chloroform leicht, in Alkohol ziemlich leicht, in Aether in der Kälte schwer, in Ligroin unlöslich. Eisessig löst mit intensiv blauer Farbe.

Der Umstand, dass *m*-Toluidin mit Michler'schem Hydrol nicht, dagegen *p*-Toluidin leicht reagirt, erlaubt den Schluss, dass bei der Condensation die zum Methyl paraständige Amidogruppe des Toluylendiamins theilhaftig ist.

*m*-Amido-*p*-tolyl-leukauramin,

1.2.4-Toluylendiamin setzt sich mit Michler'schem Hydrol im Gegensatz zum *m*-Phenylendiamin lediglich im Verhältniss gleicher Moleküle um.

12.2 g (1 Mol.) *m*-Toluylendiamin und 27 g (1 Mol.) Hydrol lieferten nach fünfstündigem Erhitzen in alkoholischer Lösung 36 g des Condensationsproductes in der Ausbeute von 96 pCt. der Theorie. Dasselbe wird von warmem Aceton, Benzol und Chloroform sehr leicht aufgenommen und ist auch in Alkohol ziemlich leicht löslich, unlöslich dagegen in Aether und Ligroin. Nach dem Entfärben der benzolischen Lösung mit Thierkohle und Versetzen des Filtrats mit Ligroin schied es sich in zu kleinen Drusen vereinigten, farblosen Prismen vom Schmp. 209° ab.

0.1987 g Sbst.: 0.561 g CO<sub>2</sub>, 0.1473 g H<sub>2</sub>O. — 0.4896 g Sbst.: 64.6 ccm N (20°, 762 mm).

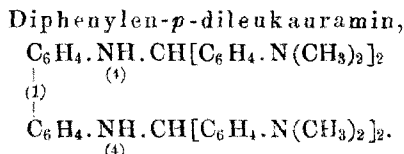
C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 77.00, H 8.02, N 14.97.

Gef. » 77.00, » 8.23, » 15.13.

Die alkoholische Lösung von 1 Mol.-Gew. Toluylendiamin und 2 Mol.-Gew. Hydrol schied nach einigen Tagen ebenfalls nur Krystalle vom Schmp. 209° des Amidotolylleukauramins ab.

Dasselbe löst sich in Eisessig anfangs farblos auf; nach einigem Stehen färbt sich die Lösung violett und beim Erhitzen tief blau. In dieser Beziehung verhält es sich dem Phenyl-*m*-dileukauramin analog. Ein salzsaures Salz war gleichfalls nur bei Säureüberschuss beständig.

Da sich *p*-Toluidin weit leichter als *o*-Toluidin mit Michler'schem Hydrol umsetzt, so ist bei der Bildung dieses Leukauramins vermuthlich die zum Methyl paraständige Amidogruppe des *m*-Tolylendiamins betheiligt.

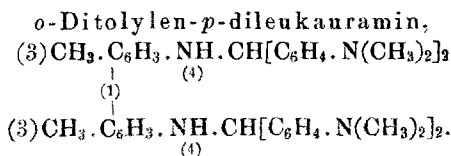


Zu dessen Darstellung wurden 9.2 g (1 Mol.) Benzidinbase und 27 g (2 Mol.) Michler'sches Hydrol, in 120 g Alkohol gelöst und eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Die sich in reichlicher Menge abscheidenden Krystalle wurden zur Reinigung aus Chloroform umkrystallisirt und in farblosen Prismen vom Schmp. 242—243° erhalten. Die Ausbeute betrug 20 g oder 60 pCt. der Theorie.

In Alkohol und Aether ist die Verbindung schwer, in Benzol und Aceton nur wenig löslich, dagegen leicht löslich in Chloroform. Sie giebt mit Eisessig sofort eine tiefe Blaufärbung.

0.4184 g Sbst.: 1.2293 g CO<sub>2</sub>, 0.2865 g H<sub>2</sub>O. — 0.2252 g Sbst.: 24 ccm N (18°, 761 mm).

C<sub>46</sub>H<sub>52</sub>N<sub>6</sub>. Ber. C 80.23, H 7.55, N 12.20.  
Gef. » 80.12, » 7.60, » 12.32.

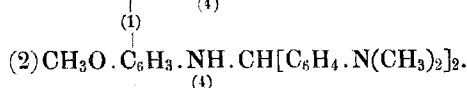
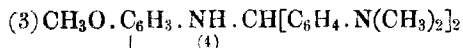


10.6 g (1 Mol.) Tolidinbase und 27 g (2 Mol.) Michler'sches Hydrol lieferten nach 3-stündigem Erhitzen in alkoholischer Lösung 25 g des Condensationsproductes, entsprechend 70 pCt. der Theorie.

Aus heissem Chloroform wurden auf Zusatz von Alkohol farblose, glänzende Prismen vom Schmp. 229—230° erhalten, die mit Eisessig sofort tiefe Blaufärbung gaben. In Alkohol, Aether und Aceton ist die Verbindung sehr schwer löslich, in Benzol löst sie sich weniger leicht als in Chloroform.

0.1953 g Sbst.: 0.5755 g CO<sub>2</sub>, 0.1425 g H<sub>2</sub>O. — 0.0989 g Sbst.: 10.2 ccm N (24°, 761 mm).

C<sub>45</sub>H<sub>50</sub>N<sub>6</sub>. Ber. C 80.44, H 7.82, N 11.73.  
Gef. » 80.36, » 8.10, » 11.58.

Dianisylen-*p*-dileukauramin,

12.2 g (1 Mol.) Dianisidinbase und 27 g (2 Mol.) Michler'sches Hydrol, in alkoholischer Lösung 3 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, gaben nach dem Erkalten 25 g des Reactionsproductes. Diese Menge entspricht einer Ausbeute von 68 pCt. der theoretischen.

In Alkohol, Aether, Aceton und Benzol ist das Dianisylendileukauramin sehr schwer löslich, leichter löslich in heissem Chloroform, aus welchem beim Abkühlen feine, seidenglänzende, farblose Prismen vom Schmp. 259—260° erhalten wurden. Mit Eisessig färben sie sich tief blau.

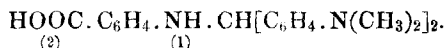
0.3047 g Sbst.: 0.8596 g CO<sub>2</sub>, 0.2073 g H<sub>2</sub>O. — 0.3559 g Sbst. 34.2 ccm N (18°, 761 mm).

C<sub>48</sub>H<sub>56</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub>. Ber. C 77.00, H 7.40, N 11.22.

Gef. » 76.94, » 7.55, » 11.10.

## III. Amidocarbonsäuren und Tetramethyldiamidobenzhydrol.

Gleich den primären Monaminen und Diaminen vereinigen sich auch aromatische Amidocarbonsäuren mit Michler'schem Hydrol, und zwar zu carboxylirten Leukauraminen.

Benzol-*o*-carbonsäure-leukauramin,

Die Verbindung bildet sich am glattesten, wenn die alkoholische Lösung von 6.8 g (1 Mol.) *o*-Amidobenzoësäure und 13.5 g (1 Mol.) Michler'schem Hydrol bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Schütteln einige Zeit stehen gelassen wird. Dabei scheiden sich farblose Prismen in einer Ausbeute von 15 g oder 74 pCt. der Theorie ab, welche, aus Chloroform umgelöst, bei 173° schmelzen.

0.185 g Sbst.: 0.5018 g CO<sub>2</sub>, 0.1244 g H<sub>2</sub>O. — 0.172 g Sbst.: 16.8 ccm N (21°, 753 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 74.03, H 6.94, N 10.79.

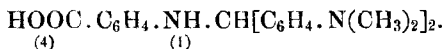
Gef. » 73.97, » 7.47, » 11.01.

Das Benzol-*o*-carbonsäureleukauramin ist in Alkohol und Aether wenig löslich, wird aber von Aceton, Benzol und Chloroform leicht aufgenommen. Bei längerem Kochen mit Alkohol wird die Verbindung wieder zerlegt. Als Carbonsäure ist sie auch in Alkalien leicht löslich. Mit Eisessig färbt sie sich tief blau.



*m*-Amidobenzoësäure und Tetramethyldiamidobenzhydrol bilden weder in der Kälte noch in der Wärme eine Leukauraminoverbindung.

Benzol-*p*-carbonsäure-leukauramin,



Aus einer Lösung von 13.7 g (1 Mol.) *p*-Amidobenzoësäure und 27 g (1 Mol.) Hydrol in 125 g Alkohol hatten sich nach etwa vierstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade farblose Krystalle in einer Ausbeute von 28 g oder 76 pCt. der Theorie abgeschieden. Dieselben sind in Alkohol und Aether wenig löslich, leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform. Aus Letzterem krystallisiren sie in Prismen vom Schmp. 192—193°.

0.4124 g Sbst.: 1.1201 g CO<sub>2</sub>, 0.2639 g H<sub>2</sub>O. — 0.3449 g Sbst.: 33.4 ccm N (21°, 758 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 74.03, H 6.94, N 10.79.

Gef. » 74.07, » 7.11, » 10.79.

Das Benzol-*p*-carbonsäureleukauramin ist unverändert löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten, in saurer Lösung wird es schnell in seine Componenten zerlegt. Mit Eisessig färbt es sich tief blau.

Das Natriumsalz krystallisirt aus dem mit der berechneten Menge Natriumcarbonat bereiteten, warmen, concentrirten Lösungsgemisch beim Erkalten aus und bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol farblose, am Lichte sich grünblau färbende Blättchen, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen.

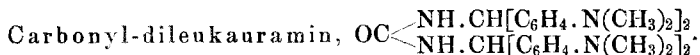
Die Natriumbestimmung lieferte in Folge der leichten Zersetzlichkeit des Salzes einen etwas zu niedrigen Werth.

0.3198 g Sbst.: 0.0502 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Na Ber. Na 5.5. Gef. Na 5.06.

#### IV. Säureamide und Tetramethyldiamidobenzhydrol.

Die Versuche, Säureamide mit Michler'schem Hydrol zu condensiren, sind nur beim Harnstoff von Erfolg begleitet gewesen, der sich mit zwei Molekülen desselben verbindet.



3 g (1 Mol.) Harnstoff und 27 g (2 Mol.) Hydrol wurden, in 100 g Alkohol gelöst, während einiger Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Die Flüssigkeit begann in Folge Abscheidung kleiner, farbloser Kryställchen alsbald zu stossen. Die anfangs geringe Ausbeute wurde durch Zugabe weiterer Mengen Harnstoff verbessert, sodass schliesslich 12 g des neuen Körpers erhalten wurden.

Er ist in Alkohol, Aether, Benzol und Aceton schwer, in Chloroform hingegen leicht löslich, aus welchem er auf Zugabe von Aether in zu Sternchen vereinigten, farblosen, glänzenden Prismen vom Schmp. 250—251° krystallisiert.

0.2554 g Sbst.: 0.6996 g CO<sub>2</sub>, 0.1866 g H<sub>2</sub>O. — 0.1144 g Sbst.: 15.2 ccm N (21°, 760 mm).

C<sub>35</sub>H<sub>44</sub>ON<sub>6</sub>. Ber. C 74.46, H 7.80, N 14.89.

Gef. » 74.70, » 8.11, » 15.13.

In Eisessig löst sich das Carbonyldileukauramin zunächst farblos auf, beim Erwärmen färbt sich die Lösung tief blau. Die durch dieses Verhalten gekennzeichnete relative Beständigkeit geht auch aus folgendem Versuch hervor. In die alkoholische Suspension wurde trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Dabei gingen die Krystalle in Lösung. Auf Zusatz von Aether schieden sich farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Blättchen eines salzsauren Salzes ab. Dieselben hielten sich in Gegenwart von Salzsäure unverändert, beim Entsäuern mit Aether aber färbten sie sich blau. Natronlauge setzte die Base vom Schmp. 250—251° wieder in Freiheit.

#### 56. Richard Möhlau, M. Heinze und R. Zimmermann: Ueber einige neue Reactionen der Leukauramine.

[Mittheilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 14. Januar 1902.)

Nach den bisherigen Untersuchungen wird das Leukauramin durch Oxydation partiell in Auramin übergeführt<sup>1)</sup>, durch Säuren in Ammoniak und Tetramethyldiamidobenzhydrol gespalten<sup>2)</sup> und durch aromatische Amine in arylirte Leukauramine verwandelt<sup>3)</sup>.

Im Folgenden finden sich einige weitere Umsetzungen des Leukauramins und seiner arylirten Derivate beschrieben.

#### Leukauramin.

Die beste Methode für dessen Gewinnung ist die von Graebe angegebene. Wird eine Lösung von 20 g technisch reinem, salzsaurem Auramin in 300 g Alkohol mit Natriumamalgam geschüttelt, bis sich eine Probe mit Eisessig nicht mehr grün, sondern sofort tief

<sup>1)</sup> Graebe, diese Berichte 20, 3265 [1887].

<sup>2)</sup> Rosenstiehl, Bull. Soc. Chim. Paris 1894, 403.

<sup>3)</sup> R. Möhlau und M. Heinze, voranstehende Abhandlung.